

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-206710

(43)Date of publication of application : 31.07.2001

---

(51)Int.Cl.

C01B 33/12  
C09D183/00  
H01L 21/312  
H01L 21/316

---

(21)Application number : 2000-011088

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 20.01.2000

(72)Inventor : SHIODA ATSUSHI  
SHIBA TADAHIRO  
KUROSAWA TAKAHIKO  
YAMADA KINJI

---

## (54) FORMING METHOD OF SILICA BASE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silica based film useful as an interlaminar insulating film in a semiconductor element or the like and having low density, low dielectric constant, high elastic modulus and low water absorption.

SOLUTION: The silica based film is obtained by applying a coating composition containing polysiloxane A, an organic polymer B and an organic solvent C on a substrate and after removing the organic solvent, heating the substrate at 250-400°C in a vacuum or inert gas atmosphere, next heating it at 250-400°C in an atmosphere of oxygen partial pressure not less than 1 Pa and further heating it at a temperature of 350-470°C in an atmosphere of oxygen partial pressure less than 1 Pa.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開  
特開2001-2  
(P2001-2067

(43) 公開日 平成13年7月31日

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	C 4
C 0 9 D 183/00		C 0 9 D 183/00	4
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C 5
21/316		21/316	G

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L

(21) 出願番号	特願2000-11038(P2000-11038)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番
(22) 出願日	平成12年1月20日(2000.1.20)	(72) 発明者	塩田 淳 東京都中央区築地二丁目11番 エスアール株式会社内
		(72) 発明者	桑 唯啓 東京都中央区築地二丁目11番 エスアール株式会社内
		(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 シリカ系膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用な、低密度、低誘電率、高弾性率、低吸水性のシリカ系膜を提供する。

【解決手段】 (A) ポリシロキサン、(B) 有機ポリマーおよび(C) 有機溶媒を含むコーティング組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去したのち、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400℃に加熱し、次いで酸素分圧1Pa以上の雰囲気下で250～400℃に加熱し、さらに酸素分圧1Pa未満の雰囲気下で350～

(2)

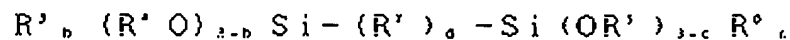
特開2001-

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリシロキサン、(B) 有機ポリマーおよび(C) 有機溶媒を含むコーティング組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去したのち、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400℃に加熱し、次いで酸素分圧1Pa以上の雰囲気下で250～400℃に加熱し、さらに酸素分圧1Pa未満の雰囲気下で350～470℃に加熱することを特徴とするシリカ系膜の形成\*



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$  および  $c$  は、同一でも異なってもよく、0～2の数を示し、 $R^1$  は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ で表される基を示し、 $n$  は1～6を、 $d$  は0または1を示す。)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物の、加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方である請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項3】 (A) ポリシロキサンが、シラン化合物を、金属キレート化合物、酸性化合物およびアルカリ性化合物の群から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下に、加水分解・縮合されたものである請求項2記載のシリカ系膜の製造方法。

【請求項4】 (B) 有機ポリマーが、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライドおよび(メタ)アクリル系重合体の群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のシリカ系膜の製造方法。

【請求項5】 (C) 有機溶媒の除去を、基板を60～250℃に加熱することにより行なう請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項6】 酸素分圧が1Pa以上の雰囲気下での加熱を1分～2時間行なう請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項7】 酸素分圧1Pa未満の雰囲気が不活性雰囲気下である請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項8】 酸素分圧が1Pa未満の雰囲気下での加熱を1分～3時間行なう請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

## \* 方法。

【請求項2】 (A) ポリシロキサンが、(A-1) 下記一般式(1)で表される $R^1, Si(OR^1)_d, R^2,$

(式中、 $R^1$  は水素原子、フッ素原子または基を示し、 $R^2$  は1価の有機基を示し、 $d$  を表す。)

(A-2) 下記一般式(2)で表される

$$\cdots \cdots (2)$$

より均一な層間絶縁膜を形成することをOG(Spin on Glass)膜、ラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする型の絶縁膜も使用されるようになってい、体素子などの高集積化に伴い、有機シリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の絶縁膜が開発されている。しかしながら、のさらなる高集積化や多層化に伴い、よの電気絶縁性が要求されており、したがって高率で表面硬度特性に優れた層間絶縁膜を必要としている。

【0003】そこで、特開平6-181は、層間絶縁膜材料として、より低誘電率用途型組成物が開示されている。このは、吸水性が低く、耐クラック性に優れた絶縁膜を提供することを目的としており、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタネの少なくとも1種の元素を含む有機金属子内にアルコキシ基を少なくとも1個有化合物とを縮重合させてなる、数平均分子上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形物である。

【0004】また、WO96/0075多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用キシラン類、シラン以外の金属アルコ、機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、ラズマ性に優れたシリカ系塗布型絶縁膜示されている。

【0005】さらに、特開平3-203は、電子部品などの表面平坦化、層間絶



(5)

特開2001-

7

8

トリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-プロ  
ボキシシラン、sec-ブチルトリ-iso-プロボ  
キシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラ  
ン、sec-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、  
sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、s  
ec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルト  
リメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-  
ブチルトリ-n-プロボキシシラン、t-ブチルトリ-  
iso-プロボキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブト  
キシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラ  
ン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-  
ブチルトリフェノキシシラン、フェニルト  
リメトキシシラン、フェニルトリエトキシシ  
ラン、フェニルトリ-n-プロボキシシラン、フェ  
ニルトリ-iso-プロボキシシラン、フェ  
ニルトリ-n-ブトキシシラン、フェ  
ニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-te  
rt-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシ  
ラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルト  
リエトキシシラン、γ-アミノプロピルト  
リメトキシシラン、γ-アミノプロピルト  
リエトキシシラン、γ-グリシドキシプロ  
ピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロ  
ピルトリエトキシシラン、γ-トリフロ  
ロプロピルトリエトキシシランなど；

【0016】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジ  
エトキシシラン、ジメチルジ-n-プロボキシシ  
ラン、ジメチルジ-iso-プロボキシシラン、ジ  
メチルジ-n-ブトキシシラン、ジメチルジ-sec-  
ブトキシシラン、ジメチルジ-tert-ブトキシシ  
ラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチ  
ルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシ  
ラン、ジエチルジ-n-プロボキシシラン、ジ  
エチルジ-iso-プロボキシシラン、ジエチ  
ルジ-n-ブトキシシラン、ジエチ  
ルジ-sec-ブトキシシラン、ジエチルジ-te  
rt-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシ  
ラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-  
プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピル  
ジ-n-プロボキシシラン、ジ-n-プロピルジ-iso-  
プロボキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-ブト  
キシシラン、ジ-n-プロピルジ-sec-ブトキシシ  
ラン、ジ-n-プロピルジ-tert-ブトキシシラン、

ルジエトキシシラン、ジ-n-ブチル  
キシシラン、ジ-n-ブチルジ-iso-  
シラン、ジ-n-ブチルジ-n-ブト  
-n-ブチルジ-sec-ブトキシシ  
ブチルジ-tert-ブトキシシラン、  
ルジ-フェノキシシラン、ジ-sec  
キシシラン、ジ-sec-ブチルジエト  
-sec-ブチルジ-n-プロボキシ  
ec-ブチルジ-iso-プロボキシ  
ec-ブチルジ-n-ブトキシシラン、  
ブチルジ-sec-ブトキシシラン、  
チルジ-tert-ブトキシシラン、  
チルジ-フェノキシシラン、ジ-te  
メトキシシラン、ジ-tert-ブチル  
ン、ジ-tert-ブチルジ-n-ブ  
ン、ジ-tert-ブチルジ-iso  
ラン、ジ-tert-ブチルジ-n-  
ン、ジ-tert-ブチルジ-sec  
ン、ジ-tert-ブチルジ-ter  
ラン、ジ-tert-ブチルジ-フェ  
ジフェニルジメトキシシラン、ジフェ  
シシラン、ジフェニルジ-n-プロボ  
フェニルジ-iso-プロボキシシラ  
-n-ブトキシシラン、ジフェニル  
ブトキシシラン、ジフェニルジ-te  
シラン、ジフェニルジフェノキシシ  
メトキシシラン、γ-アミノプロピルト  
ン、γ-アミノプロピルトリエトキシ  
シドキシプロピルトリメトキシシラン、  
シプロピルトリエトキシシラン、γ-トリ  
ルトリメトキシシラン、γ-トリフロ  
トキシシランなど；を挙げることができ  
【0017】好ましくは、テトラメトキ  
ラエトキシシラン、テトラ-n-プロボ  
トラ-iso-プロボキシシラン、テト  
ラン、メチルトリメトキシシラン、メチ  
シラン、メチルトリ-n-プロボキシシ  
リ-iso-プロボキシシラン、エチル  
ラン、エチルトリエトキシシラン、ビニ  
シラン、ビニルトリエトキシシラン、フ

(5)

特開2001-

7

8

トリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-プロ  
ボキシシラン、sec-ブチルトリ-iso-プロボ  
キシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラ  
ン、sec-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、  
sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、s  
ec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルト  
リメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-  
ブチルトリ-n-プロボキシシラン、t-ブチルトリ-  
iso-プロボキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブト  
キシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラ  
ン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-  
ブチルトリフェノキシシラン、フェニルト  
リメトキシシラン、フェニルトリエトキシシ  
ラン、フェニルトリ-n-プロボキシシラン、  
フェニルトリ-iso-プロボキシシラン、  
フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェ  
ニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルト  
リ-tert-ブトキシシラン、フェニルト  
リフェノキシシラン、フェニルト  
リメトキシシラン、フェニルトリエトキシシ  
ラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ア  
ミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシ  
プロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシ  
プロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロ  
ロプロピルトリエトキシシランなど；

【0016】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジ  
エトキシシラン、ジメチルジ-n-プロボキシシラン、  
ジメチルジ-iso-プロボキシシラン、ジメチル  
ジ-n-ブトキシシラン、ジメチルジ-sec-ブ  
トキシシラン、ジメチルジ-tert-ブトキシシ  
ラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシ  
シラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ-n-  
プロボキシシラン、ジエチルジ-iso-プロボキ  
シシラン、ジエチルジ-n-ブトキシシラン、ジエチ  
ルジ-sec-ブトキシシラン、ジエチルジ-ter  
t-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、  
ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピル  
ジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-プロボ  
キシシラン、ジ-n-プロピルジ-iso-プロボキ  
シシラン、ジ-n-プロピルジ-n-ブトキシシ  
ラン、ジ-n-プロピルジ-sec-ブトキシシラン、

ルジエトキシシラン、ジ-n-ブチル  
キシシラン、ジ-n-ブチルジ-is  
シラン、ジ-n-ブチルジ-n-ブト  
-n-ブチルジ-sec-ブトキシシ  
ブチルジ-tert-ブトキシシラン、  
ルジ-フェノキシシラン、ジ-sec  
キシシラン、ジ-sec-ブチルジエト  
-sec-ブチルジ-n-プロボキシ  
ec-ブチルジ-iso-プロボキシ  
ec-ブチルジ-n-ブトキシシラン、  
ブチルジ-sec-ブトキシシラン、  
チルジ-tert-ブトキシシラン、  
チルジ-フェノキシシラン、ジ-te  
メトキシシラン、ジ-tert-ブチル  
ン、ジ-tert-ブチルジ-n-ブ  
ン、ジ-tert-ブチルジ-iso  
ラン、ジ-tert-ブチルジ-n-  
ン、ジ-tert-ブチルジ-sec  
ン、ジ-tert-ブチルジ-ter  
ラン、ジ-tert-ブチルジ-フェ  
ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニ  
シシラン、ジフェニルジ-n-プロボ  
フェニルジ-iso-プロボキシシラ  
-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル  
ブトキシシラン、ジフェニルジ-te  
シラン、ジフェニルジフェノキシシラン、  
メトキシシラン、γ-アミノプロピルト  
ン、γ-アミノプロピルトリエトキシシ  
シドキシプロピルトリメトキシシラン、  
シプロピルトリエトキシシラン、γ-トリ  
ルトリメトキシシラン、γ-トリフロ  
トキシシランなど；を挙げることができ

【0017】好ましくは、テトラメトキ  
ラエトキシシラン、テトラ-n-プロボ  
トラ-iso-プロボキシシラン、テト  
ラン、メチルトリメトキシシラン、メチ  
シラン、メチルトリ-n-プロボキシシ  
リ-iso-プロボキシシラン、エチル  
ラン、エチルトリエトキシシラン、フェ  
シラン、フェニルトリエトキシシラン、フ

(6)

特開2001-

9

10

いて、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。また、一般式(2)のR'である2価の有機基としては、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基などを挙げることができる。一般式(2)のうち、R'が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0019】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

ーテトラメトキシ-1, 2-ジフェニル  
1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-  
ラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1,  
チルジシラン、1, 1, 2-トリエトキ  
ートリメチルジシラン、1, 1, 2-ト  
1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1,  
エトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジ  
-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラ  
ン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2,  
ルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1,  
トラフェニルジシラン、1, 2-ジエト  
2, 2-テトラフェニルジシランなどを  
きる。

【0021】さらに、一般式(2)にお  
(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>で表される基の化合物と  
(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス  
シシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノ  
タン、ビス(ジメトキシメチルシリル)  
(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビ  
フェニルシリル)メタン、ビス(ジエト  
リル)メタン、ビス(メトキシジメチル  
ン、ビス(エトキシジメチルシリル)メ  
トキシジフェニルシリル)メタン、ビス  
フェニルシリル)メタン、ビス(ヘキサメ  
エタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)  
(ヘキサフェノキシシリル)エタン、ビ  
メチルシリル)エタン、ビス(ジエトキ  
ル)エタン、ビス(ジメトキシフェニル  
ン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)  
(メトキシジメチルシリル)エタン、ビ  
メチルシリル)エタン、ビス(メトキシ  
ル)エタン、ビス(エトキシジフェニル  
ン、1, 3-ビス(ヘキサメトキシシリル)  
1, 3-ビス(ヘキサエトキシシリル)  
3-ビス(ヘキサフェノキシシリル)ブ  
ービス(ジメトキシメチルシリル)プロ  
ビス(ジエトキシメチルシリル)プロバ  
ス(ジメトキシフェニルシリル)プロバ  
ス(ジエトキシフェニルシリル)プロバ  
ス(メトキシジメチルシリル)プロパン、



(7)

特開2001-

11

エトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン, 1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン, 1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン, 1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン, 1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン, ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン, ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン, ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン, ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン, ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン, ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン, ビス(メトキシジメチルシリル)メタン, ビス(エトキシジメチルシリル)メタン, ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン, ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げるができる。本発明において、(A)成分としては、上記化合物(A-1)を使用することが好ましく、特に一般式(1)において、 $a=0$ の化合物および $a=1$ の化合物を併用することが好ましい。

【0023】なお、上記(A)成分を構成する化合物(A-1)～(A-2)を加水分解、縮合させる際に、 $R^1$  O-基、 $R^2$  O-基および $R^3$  O-基の総量1モル当たり、0.25～3モルの水を用いることが好ましく、0.3～2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25～3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れがなく、また、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ないためである。

【0024】また、(A)成分を構成する化合物(A-1)～(A-2)を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、酸性化合物(有機酸、無機酸)、アルカリ性化合物(有機塩基、無機塩基)を挙げることができる。なお、(A)ポリオルガノシロキサンとしては、化合物(A-1)および(A-2)もしくはいずれか一方を、触媒の少なくとも1種、すなわち金属キレート化合物、酸性化合物またはアルカリ性化合物にいずれかの触媒を用いて、加水分解・縮合して調製し、これに他の触媒で調製した他の(A)成分を併用してもよい。

【0025】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ト

12

ン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセト)チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス(アセト)チタン、モノエトキシ・トリストナート)チタン、モノ-n-プロポキシセチルアセトナート)チタン、モノ-i-トリス(アセチルアセトナート)チタン、トキシ・トリス(アセチルアセトナート-sec-ブトキシ・トリス(アセチルチタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(アセト)チタン、テトラキス(アセチルチタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセト)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノアセテート)チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トシ・モノ(エチルアセトアセテート)チ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ(エチルアセト)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセト)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビスアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジキシ・ビス(エチルアセトアセテート)tert-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エテート)チタン、モノ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(エチルアセト)チタン、テトラキス(エチルアセチルアセトナート)チタン、ビス(アセト)ビス(エチルアセトアセテート)チ(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセト)チタンなどのチタンキレート化合物【0026】トリエトキシ・モノ(アセト)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ

(8)

特開2001-

13

14

ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-*i*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-*n*-ブロボキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-*i*-ブロボキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-*i*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-*n*-ブロボキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-*i*-ブロボキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-*i*-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-*n*-ブロボキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-*i*-ブロボキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-*i*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-*n*-ブロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-*i*-ブロボキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-*i*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物:

ノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、 $\alpha$ -アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒ることができる。無機酸としては、例えば、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げる。

【0029】有機塩基としては、例えば、ロール、ピペラジン、ピロリジン、ピベン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミン、モノメチルジエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ロノナン、ジアザビシクロウンデセン、 $\pi$ - $\pi$ ニウムハイドロオキサイドなどを挙げる。無機塩基としては、例えば、アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化バリウムなどを挙げる。

【0030】これら触媒のうち、有機塩基、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましく無機塩基を挙げる。有機酸酢酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸、これらの触媒は、1種あるいは2種以上を用いてもよい。

【0031】上記触媒の使用量は、化合物(A-2)に含まれるR<sup>1</sup>-O-基、R<sup>2</sup>-O-基の総量1モルに対して、通常、0.05モル、好ましくは0.001モルである。

【0032】(A)成分の分子量は、G粘度、光散乱測定)法による重畳平均分子は500~1,000万、さらに好ましくは900万、特に好ましくは1,000~500未満では、塗膜の均一性が低くなる。

【0033】(B)有機ポリマー

(B)成分は、ポリエーテル、ポリエポキシ、ポリアンハイドライド、およびリル系重合体の群から選ばれた少なくとも

【0034】このうち、(B)成分を無機

(9)

特開2001-

15

マー、およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのほか、ポリエチレングリコールモノベンチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプシルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノニルエーテル、ポリエチレングリコールモノデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノウンデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノイコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘニコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタニルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテ

16

ルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテル、ポリエチレングリモノニルフェニルエーテル、ポリエチレノ-p-デカニルフェニルエーテル、ポリコールモノ-p-ウンデカニルフェニルエチレングリコールモノ-p-ドデカニルエチレングリコールモノ-p-フェニルエーテル、ポリエチレングリコテトラデカニルフェニルエーテル、ポリールモノ-p-ペンタデカニルフェニルエチレングリコールモノ-p-ヘキサデエーテル、ポリエチレングリコールモノカニルフェニルエーテル、ポリエチレン-p-オクタデカニルフェニルエーテル、グリコールモノ-p-ノナデカニルフェ、ポリエチレングリコールモノ-p-イコエーテル、ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル、ポリエチレングp-ドコサニルフェニルエーテル、ポリールモノ-p-トリコサニルフェニルエチレングリコールモノ-p-テトラコサ、エーテルなどのポリエチレングリコールフェニルエーテル類およびそのメチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキル、トリエトキシシリルエーテル、トリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエトキシシリルメチルエーテル、2-トルエチルエーテル、2-トリエトキシシテル、3-トリメトキシシリルプロピル、トリエトキシシリルプロピルエーテルなングリコール-p-アルキルフェニルエ【0036】ポリエチレングリコールモステル、ポリエチレングリコールモノヘル、ポリエチレングリコールモノヘプタポリエチレングリコールモノオクタ酸エチレングリコールモノノナン酸エステル、ングリコールモノデカン酸エステル、ポリールモノウンデカン酸エステル、ポリールモノドデカン酸エステル、ポリエチモノトリデカン酸エステル、ポリエチレ

(10)

特開2001-

17

酸エステル、ポリエチレングリコールモノペンタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノデカコサン酸エステルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル誘導体などを挙げることができる。これらのポリエーテルは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0037】ポリエーテルのGPC法による重畳平均分子量は、通常、300～300、000、好ましくは300～200、000、特に好ましくは300～100、000である。

【0038】また、(B)成分を構成するポリエステルとしては、炭素数2～12の脂肪酸鎖およびエステル結合を繰り返し単位中に含む化合物を挙げることができ、例えば、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトン、ポリエチレンオキサレート、ポリエチレンマロネート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレングリタレート、ポリエチレンアジベート、ポリエチレンビメレート、ポリエチレンスベレート、ポリエチレンアゼラート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンオキサレート、ポリプロピレンマロネート、ポリプロピレンスクシネート、ポリプロピレングリタレート、ポリプロピレンアジベート、ポリプロピレンビメレート、ポリプロピレンスベレート、ポリプロピレンアゼラート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンオキサレート、ポリブチレンマロネート、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレングリタレート、ポリブチレンアジベート、ポリブチレンビメレート、ポリブチレンスベレート、ポリブチレンアゼラート、ポリブチレンセバケート、ポリオキシジエチ

18

ルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、メチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエトキシシリルメチルエステル、2-トリエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、トリエトキシシリルプロピルエステルなエステルアルキルエーテル誘導体及び脂肪族アルキルエステル誘導体が挙げられる。エステルは、1種単独であるいは2種以上とができる。

【0039】ポリエステルのGPC法に、分子量は、通常、300～300、000、000、000～200、000、特に好ましくは0、000である。

【0040】さらに、(B)成分を構成ネットとしては、繰り返し単位中の炭素脂肪族ポリカーボネートを挙げることができ、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリトリメチレンカーボネート、ポリブチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリヘプタメチレンカーボネート、ポリオクタメチレンカーボネート、ポリデカメチレンカーボネート、ポリオキシジエチレンカーボネート、ポリオキシジオクタレンカーボネート、ポリトリオキシウンデカンカーボネート、ポリビレンカーボネート、ポリシクロペンタト、ポリシクロヘキサカンカーボネートなカーボネート、およびそのメチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエトキシシリルメチルエステル、2-トリエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピル

(11)

特開2001-

19

29

ン酸から得られるポリアンハイドライドが挙げられ、例えば、ポリオキサリックアンハイドライド、ポリマロニックアンハイドライド、ポリスクシニックアンハイドライド、ポリグルタリックアンハイドライド、ポリアジピックアンハイドライド、ポリピメリックアンハイドライド、ポリスベリックアンハイドライド、ポリアゼライックアンハイドライド、ポリセバシックアンハイドライドなどの脂肪族ポリアンハイドライド、およびそのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリアンハイドライドアルキルエステル誘導体などが挙げられる。これらのポリアンハイドライドは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0043】ポリアンハイドライドのGPC法による重量平均分子量は、通常、300～300,000、好ましくは300～200,000、特に好ましくは300～100,000である。

【0044】さらに、(B)成分を構成する(メタ)アクリル系重合体としては、ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体が挙げられる。上記(メタ)アクリル系重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体、上記官能基を有するメタクリル酸誘導体、上記官能基を有さないアクリル酸エステルおよび上記官能基を有さないメタクリル酸エステルより構成される。

【0045】上記官能基を有するアクリル酸誘導体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロ

キシジメチルアクリレートなどのモノアクリチレングリコールジアクリレート、ポリオールジアクリレートなどのジアクリレートとされる。これらは、1種または2種以上でもよい。

【0046】上記官能基を有するメタクリル具体例としては、2-ヒドロキシエチル、ジエチレングリコールメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチルメタクリレート、エトキシジエチレングリレート、エトキシポリエチレングリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクロビレングリコールメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メトキシジブールメタクリレート、メトキシポリプロルメタクリレート、エトキシジプロビレタクリレート、エトキシポリプロビレンタクリレート、2-ジメチルアミノエチル、2-ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチルアミド、グリシジルメタクリレートなどのエーテル類、ジエチレングリコールジメタクロビレングリコールジメタクリレート、ポリオールジメタクリレート、ポリプロビジメタクリレートなどのジメタクリレートとされる。これらは、1種または2種以上でもよい。

【0047】上記官能基を有さないアクリル具体例としては、メチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i-アクリレート、n-ブチルアクリレート、ルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘプチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、クロヘキシルアクリレート、2-エチル

(12)

特開2001-

21

クリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、  
1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、2, 2-  
ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパ  
ン、2, 2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニ  
ル)プロパンなどのジアクリレート類；トリメチロール  
エタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ  
アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート  
などのトリアクリレート類；ペンタエリスリトールテ  
トラアクリレートなどのテトラアクリレート類などが挙げ  
られる。これらは、1種または2種以上を同時に使用し

てもよい。  
【0048】上記官能基を有さないメタクリル酸エステ  
ルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメ  
タクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*so-  
プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、  
*i*so-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタク  
リレート、*ter*-ブチルメタクリレート、アミルメタ  
クリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタク  
リレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリ  
レート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレー  
ト、テトラデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタク  
リレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシ  
ルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレー  
ト、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシ  
エチルメタクリレート、2-メトキシプロピルメタクリ  
レート、2-エトキシプロピルメタクリレート、ベンジ  
ルメタクリレート、フェニルカルビトールメタクリレー  
ト、ノニルフェニルメタクリレート、ノニルフェニルカ  
ルビトールメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシ  
エチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタク  
リレート、イソボルニルメタクリレートなどのモノメタ  
クリレート類；エチレングリコールジメタクリレート、  
1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-  
ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチル  
グリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサングリコ  
ールジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロ  
キシジエトキシフェニル)プロパンなどのジメタクリ  
レート類；トリメチロールエタントリアクリレート、ト  
リメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメ  
タクリレート類などが挙げられる。これらは、1種また

22

メタクリル酸、上記官能基を有するアク  
ロおよび上記官能基を有するメタクリル酸誘  
導体の場合は、得られる硬化物塗膜中の  
大きくなり微細配線間の層間絶縁膜材料  
ない。

【0050】本発明において、(メタ)  
重合体は、上記アクリル酸、メタクリル  
誘導体およびメタクリル酸誘導体以外の  
モノマーを40モル%以下共重合してい  
るカル重合性モノマーとしては、アクリロ、  
不飽和ニトリル、メチルビニルケトンな  
ン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなど  
などを挙げることができる。

【0051】本発明において、(メタ)  
重合体のGPC法による数平均分子量は、1、  
0、000、好ましくは1、000~5、  
000。以上の(B)有機ポリマーは、1種、  
以上を混合して使用することができる。本  
記(B)成分を用いることで、得られる  
下させ、低誘電率を達成することができ  
る。これにおける層間絶縁膜として有用である。  
ポリマーの使用量は、(A)成分(完全加  
算)100重量部に対し、通常、1~8  
重量部、好ましくは5~65重量部である。1重量部  
率を下げる効果が小さく、一方、80重  
と、機械的強度が低下する。ここで、完  
物とは、化合物(A-1)~(A-2)の  
基、Si-OR'基やSi-OR'基が1  
してSi-OH基となり、さらに完全縮合  
構造になったものをいう。

#### 【0052】(C)有機溶媒

本発明に用いられるコーティング組成物  
および(B)成分を、(C)有機溶媒に  
してなる。ここで、(C)有機溶媒とし  
ル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、  
系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種、  
このうち、アルコール系溶媒としては、  
タノール、*n*-プロパノール、*i*-プロ  
ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-  
ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-

(13)

特開2001-

23

ル、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0053】エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタジオール-2, 4, 2-メチルペンタジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0054】これらアルコールのうち、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

24

-ヘプタジオン、2, 4-オクタジオン、オクタジオン、2, 4-ノナンジオン、ジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサ2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘ1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオブタジオンなどのβ-ジケトン類など；これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を使用してもよい。

【0056】アミド系溶媒としては、ホ-メチルホルムアミド、N, N-ジメチド、N-エチルホルムアミド、N, N-アミド、アセトアミド、N-メチルアセN-ジメチルアセトアミド、N-エチルN, N-ジエチルアセトアミド、N-メアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルン、N-アセチルモルホリン、N-アセン、N-アセチルピロリジンなどが挙げアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上てもよい。

【0057】エステル系溶媒としては、ネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、iル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、iチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルヘキシル、i酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロn-ノニル、アセト酢酸メチル、アセトi酸エチレングリコールモノメチルエーチ、ングリコールモノエチルエーテル、酢酸コ-ルモノメチルエーテル、酢酸ジエチモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングn-ブチルエーテル、酢酸プロピレングチルエーテル、酢酸プロピレングリコー-エテル、酢酸プロピレングリコールモノル、酢酸プロピレングリコールモノブチ、酸ジプロピレングリコールモノメチルエ、40 プロピレングリコールモノエチルエーチ、

(14)

特開2001-

25

26

は、上記の(C)有機溶媒を含有するが、(A)成分を構成する化合物(A-1)および(A-2)もしくはいずれか一方を加水分解・縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。

【0059】具体的には、化合物(A-1)および(A-2)もしくはいずれか一方を溶解させた溶媒中に、水または上記(C)有機溶媒中で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は、溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0~100℃、好ましくは15~90℃である。

【0060】その他の添加剤；本発明に用いられるコーティング組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤、pH調整剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を上記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm、好ましくは10~20nm、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。pH調整剤としては、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基などが挙げられ、具体的には、化合物(A-1)、(A-2)の加水分解・縮合の際に用いられる酸性化合物やアルカリ性化合物と同様の化合物を例示することができる。

【0061】組成物の調製方法；本発明に用いられる組成物を調製する際には、例えば、(C)有機溶媒中、(A)成分を構成する化合物(A-1)~(A-2)を混合して、水を断続的または断続的に添加して、

的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合したのち、(B)成分を混合する方法。  
③(A)成分を構成する化合物(A-1)~(A-2)、(B)成分および(C)成分から、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応。  
④(A)成分を構成する化合物(A-1)~(A-2)、(B)成分および(C)成分から、所定量の水を断続的あるいは断続的に溶解・縮合反応を行なう方法。

【0063】このようにして得られる上記成分濃度は、好ましくは、2~30重量%。目的に応じて適宜調整される。組成物の2~30重量%であると、塗膜の膜厚が薄くなり、保存安定性もより優れるものである。固形分濃度の調整は、必要であれば、上記(C)有機溶媒による希釈によって行われる。  
【0064】このようにして得られる組成物に応じて、フィルターでろ過したのち、使用できる。フィルターは、ポリエステル、ポト、セルロース、セルロースアセテート、ポリエーテルサルホン、四フッ化エーテル、ポリアミドなどの材質のものを使用できる。好ましくは、孔径0.2μm以下のフィルター、特に好ましくは、孔径0.1μm以下のTFE製フィルターを用いることが、組除し、得られる塗膜の均一性が優れる。上記のようなフィルターは、材質や孔径の異なるものを、複数個組み合わせて使用することができる。

#### 【0065】基板

本発明に用いられる上記組成物を用いては、まず本発明の組成物を基板上に塗布する。ここで、本発明の組成物を塗布する板としては、半導体、ガラス、セラミックスが挙げられる。また、塗布方法としては、ド、ディッピング、ローラーブレードなど。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、S1Nウエハなどの上に塗布されることに適している。この際の膜厚は、



加熱し、基板から有機溶剤を揮発させたのち（プレベーク）、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400℃に加熱し（第1次ソフトベーク）、次いで酸素分圧1 Pa以上の雰囲気下で250～400℃に加熱し（第2次ソフトベーク）、さらに酸素分圧1 Pa未満の雰囲気下で350～470℃に加熱して（ファイナルアニール）、シリカ系膜を得る。

【0067】ブレベーク：ここで、塗膜を形成するには、上記(A)～(B)成分を(C)有機溶媒に溶解(分散)してなるコーティング組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去する。この工程を「ブレベーク」と呼ぶ。このブレベークに必要な温度は、基板を、好ましくは60℃～250℃、さらに好ましくは70～230℃に加熱するが、このブレベークの温度は、用いられる

(C) 有機溶剤の種類に依存する。60℃未満では、溶剤の蒸発が完全ではなく、ソフトベーク中に溶剤の急激な蒸発が起こる恐れがあり、均一性の良い膜が得られなくなる可能性がある。この際、(C) 有機溶剤の除去に使用する加熱源は、通常、ホットプレートであるが、アンブアニール、オープン、凝型加熱炉などを用いることができる。有機溶剤の除去に必要な時間は、好ましくは30秒～5分程度であり、この時間は、加熱温度と有機溶剤の種類に依存する。このプレベーク工程では、溶剤の蒸発とともに、一部(A)成分の縮合反応が生じることもある。

【0068】第1次ソフトベーク：この有機溶剤を除去した塗布膜（以下「塗布膜」ともいう）は、次いで、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400℃、好ましくは300～390℃の温度にて、好ましくは1分～2時間、さらに好ましくは3分～1時間、熱処理される（「第1次ソフトベーク」と呼ぶ）。この第1次ソフトベーク処理は、上記（B）有機ポリマー成分を分散させ、膜を低密度化させるとともに、上記（A）成分の硬化を促進し、（A）成分に含まれるシラノール基やアルコキシド基などを効率的に相互に結合させ、強靱かつ電気絶縁性に優れた膜を形成するのに役立つ。第1次ソフトベークの際に用いる不活性ガス雰囲気とは、例えば、窒素やアルゴン、ヘリウムなどである。通常、不活性ガス雰囲気下での処理は、常圧にて行なわれるが、例えば1Pa～10,000Pa程度の減圧下で行なうこ

分であり、一方、2時間を超えても、機があまりない。この第1次ソフトベークは、プレベーク同様、通気、ホットが、ランプアニール、オープン、縦型加ることができる。この際、加熱装置の部化性を値えている必要がある。

【0070】第2次ソフトベーク：上記の処理した塗布膜は、次いで、酸素雰囲気中、好ましくは1～19、000 Paの50～400℃、好ましくは300～350℃で、好ましくは1分～2時間、さらに好ましくは1時間、熱処理される（「第2次ソフトベーク」）。この第2次ソフトベーク処理は、ポリマーの分解残留物を完全に除去し、水分を無くするとともに、（A）成分に含まれる基やアルコキシド基などを効率よく相互に結合させて電気絶縁性に優れた膜を形成する。第2次ソフトベークの際に用いる酸素とは、例えば空気であり、または、窒素、ヘリウムなどの不活性ガスと酸素の混合気体である。通常、この処理は、常圧にて行なわれるが1 Pa～10、000 Pa程度の減圧でも可能である。

【0071】このソフトベーク処理を、1未満の雰囲気下、または250℃未満での機械的向上が不十分である。また、ソフトベークの温度が400℃を超える温度で行なうと、成分に含まれるアルキル基などの有機基が酸化された部位がシラノールなどに変化する。高弾性率の高い膜となり、半導体装置に用いることが適さない。さらに、ソフトベーク処理の温度範囲では、機械的向上が不十分である。揮発成分が多くなってしまふ。一方、機械的向上の向上があまりない。このように用いられる加熱源は、プレベーク同様、プレートであるが、ランプアニール、オーブンなどを用いることができる。このように、材料が十分な耐酸化性を備えている必要が、

【0072】ファイナルアニール処理：ソフトベーク（第1次～第2次）を終了し、

(15)

特開2001-

29

30

まれるアルキル基などの有機基が酸化されてシラノール基が生成し、膜が吸湿しやすくなる。その結果、膜が吸湿すると、膜の誘電率が上昇したり、絶縁特性が劣った膜となりやすい。このファイナルアニールは、通常、ソフトベークよりも高い温度、すなわち350℃～470℃にて行なわれ、このファイナルアニール処理により、膜は半導体装置用の絶縁膜に必要な低誘電性、高絶縁性、高強度の特性を得るに至る。このファイナルアニール処理が不十分であった場合、得られた本発明によるシリカ系膜は、期待どおりの低誘電性、高絶縁性、高強度の特性を得るに至るに至らない。一方、ファイナルアニール処理の温度が高すぎると、(A)成分に含まれるアルキル基などの有機基が分解して、膜密度が高くなり、誘電率が上昇したりする。さらに、ファイナルアニール処理時間が、1分未満では、(A)成分の最終的な縮合度が低くなり、低誘電率を維持できず、一方、3時間を超えても、機械的強度の向上はあまりない。このファイナルアニール処理の加熱源は、ホットプレート、ランプアニール装置、オープン、縦型焼成炉などを用いることができる。

【0074】これらのプレベーク、ソフトベーク、ファイナルアニール処理は、おののの処理において異なる条件(温度、雰囲気)を複数回行なうステップ処理を行なっても良い。例えば、プレベークを80℃、1分間行なったのち、さらに、200℃で3分間行なうなどの方法が挙げられる。

【0075】このようにして得られる本発明のシリカ系膜の誘電率は、低誘電率であり、通常、2.6～1.2、好ましくは2.5～1.2、さらに好ましくは2.4～1.2である。この誘電率は、本発明に用いられる組成物中の(B)成分の含有量により調整することができる。なお、本発明のシリカ系膜の炭素含量は、通常、5～20重量%である。

【0076】また、本発明のシリカ系膜は、高弾性率を有し、ヤング率が、通常、3～10GPa、好ましくは4～10GPaである。この弾性率は、本発明に記載の方法で調製した(A)成分の加水分解縮合物を本発明記載の方法で焼成することにより得られる。

【0077】さらに、本発明のシリカ系膜は、膜密度が、通常、0.35～1.25g/cm<sup>3</sup>、好ましくは

音は認められない。この低吸水性は、例、おける膜形成用組成物中の化合物(A-本発明に記載の範囲とすることにより得る。

【0079】本発明のシリカ系膜は、低に優れ、高弾性率であり、さらに塗布膜率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表ことから、LSI、システムLSI、DRAM、RDRAM、D-RDRAMなど層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子絶縁膜などの用途に有用である。また、系膜を有する半導体装置は、金属配線間絶縁膜として有するものである。

【0080】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明する。ただし、以下の記載は、本、概括的に示すものであり、特に理由なく、より本発明は限定されるものではない。よび比較例中の部および%は、特記しなければ重量部および重量%であることを示し、実施例中では、R<sup>1</sup>O-基、R<sup>2</sup>O-基、基を総称して「OR」と略記することが、各種の評価は、次のようにして行なった。

【0081】重量平均分子量

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(屈折率、粘度、光散乱測定した。

試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合度が0.25%となるように、10mMのメタノールで希釈し、GPC(屈折率、粘度)用試料溶液とした。

装置：京ソー(株)製、GPCシステムC-8020

京ソー(株)製、カラム Alpha 50

ビスコテック社製、粘度検出器および光モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10mMのLiBrを含むキャリア溶液(1ml/min)

(17)

特開2001-

31

32

量から算出した。

弾性率（ヤング率）

得られた膜を、ナノインデントーXP（MST社製）を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0083】吸水性

得られた塗膜を127℃、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置し、放置後の塗膜のIRスペクトルを観察した。放置前の塗膜のIRスペクトルと比較して、3,500cm<sup>-1</sup>付近のH<sub>2</sub>Oに起因する吸収の有無を観察し、吸水性を下記基準に従い評価した。

○：吸収無し

×：吸収有り

【0084】製造例1〔（メタ）アクリル系重合体の合成〕

100mlフラスコに、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート20.0g、アゾイソブチロニトリル（AIBN）0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよび3-メトキシメチルプロピオネート30gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80℃のオイルバスで加熱しながら、7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が7,500、重平均分子量が14,000であった。

【0085】実施例1

（A）成分の調製：テトラメトキシシラン101.3g（完全加水分解縮合物換算：40.0g）、メチルトリメトキシシラン203.0g（完全加水分解縮合物換算：100.0g）、ジメチルジメトキシシラン97.3g（完全加水分解縮合物換算：60.0g）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3g、メチル-n-ペンチルケトン239.7gの混合溶液に、マレイン酸1.0g（触媒/SiOR=0.001mol比）を水157.7g（H<sub>2</sub>O/SiOR=1.0mol比）に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、減圧下で全溶量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製：上記で得たポリシロキサゾル100g

（固形分20g）に、ポリオキシエチレン-ポリオキシ

価した。結果を表1に示す。

【0086】実施例2

（A）成分の調製：テトラメトキシシランg（完全加水分解縮合物換算：40.0g）、リメトキシシラン324.7g（完全換算：160.0g）、酢酸プロピレングリコールエーテル783.3g、ジ-*n*-ブ（エチルアセトアセテート）チタン（触媒0.004mol比）の混合溶液に、水（H<sub>2</sub>O/SiOR=1.0mol比）で1時間かけて滴下した。混合物の滴下60℃で2時間反応させたのち、アセチル0.0gを加え、その後、減圧下で全溶量gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のサンゾルを得た。

組成物の調製：上記で得たポリシロキサ（固形分20g）に、ポリオキシジエチ（重量平均分子量：約5,000）3.得られた混合物を8インチシリコンウェーバート法により塗布し、プレベークとして3分間、次いで窒素下、200℃で91分ソフトベークとして、10Paの減圧で20分間加熱したのち、さらに第2次して、酸素分圧10Pa下、380℃でし、次いでファイナルアニール処理として5℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成して得られた膜を評価した。結果を：

【0087】実施例3

（A）成分の調製：テトラメトキシシランg（完全加水分解縮合物換算：60.0g）、リメトキシシラン284.1g（完全換算：140.0g）、N,N-ジメチル98.8gの混合溶液に、シュウ酸1.0g（触媒/SiOR=0.001mol比）を水150/SiOR=1.0mol比）に溶か室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴に60℃で2時間反応させたのち、減圧1,000gとなるまで濃縮し、固形分：ポリシロキサゾルを得た。

組成物の調製：上記で得たポリシロキサ

(18)

特開2001-

33

34

形成した。このようにして得られた膜を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0088】実施例4

テトラメトキシシラン101.3g（完全加水分解縮合物換算：40.0g）、メチルトリメトキシシラン324.7g（完全加水分解縮合物換算：160.0g）、N,N-ジメチルアセトアミド783.3g、ジ-*i*-プロポキシ-ビス（エチルアセトアセテート）チタン（触媒/SiOR=0.004mol比）の混合溶液に、水176.8g（ $H_2O/SiOR=1.0mol$ 比）を60℃加温下で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、アセチルアセトン100.0gを加え、その後、減圧下で全溶液量1.000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製：上記で得たポリシロキサンゾル100g（固形分20g）に、ポリセバシクアンハイドライト（重量平均分子量：約4000）3.5gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、プレバークとして、大気中180℃で3分間、次いで第1次ソフトバークとして、1.3Paの酸素雰囲気下、380℃で30分間加熱したのち、さらに第2次ソフトバークとして、1.3Paの酸素雰囲気下、380℃で30分間加熱し、さらに真空中、450℃で0.5時間加熱し、無色透明の膜を形成した。このようにして得られた膜を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0089】実施例5

(A) 成分の調製：テトラメトキシシラン101.3g（完全加水分解縮合物換算：40.0g）、メチルト  
リメトキシシラン203.0g（完全加水分解縮合物換

\*算：100.0g）、ジメチルジメトキシ3g（完全加水分解縮合物換算：60.0g）、レングリコールモノプロピルエーテル5g、*n*-ペンチルケトン239.7g、マレイン酸1.0g（触媒/SiOR=1比）を水157.7g（ $H_2O/SiOR=1$ 比）に溶かした水溶液を室温で1時間、混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1.000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキ

組成物の調製：上記で得たポリシロキサ（固形分20g）に、製造例1記載の（g）を添加し、得られた混合物を8インチ上にスピンコート法により塗布し、プレ大気中80℃で3分間、次いで第1次ソフト、室温下350℃で30分間加熱した。2次ソフトバークとして、圧力13Pa下、350℃で15分間加熱し、次いで、ニール処理として、真空中420℃で11色透明の膜を形成した。このようにして評価した。結果を表1に示す。

#### 【0090】比較例1

実施例1において、ポリオキシエチレンロビレン-ポリオキシエチレンブロック用しない以外は、実施例1と同様にして、基板に塗布し加熱して、膜を形成し、成物および膜の評価を、実施例1と同様結果を表1に示す。

#### 【0091】

【表1】

	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	1
誘電率	2.16	2.30	2.10	2.35	2.25	2.76
膜密度 ( $g/cm^3$ )	0.84	0.92	0.85	0.96	0.90	1.26

(19)

特開 2 0 0 1 -

フロントページの続き

(72)発明者 黒澤 孝彦  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
 エスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
 エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4G072 AA28 BB09 CC13  
 FF04 FF09 GG03  
 JJ11 JJ13 JJ47  
 KK09 KK17 LL11  
 LL15 MM01 NN21  
 UU01 UU30  
 4J038 GG002 DD002 DE  
 DL031 HA236 JA  
 JC13 JC38 KA06  
 NA17 NA21 PA19  
 PC03 PC04  
 5F058 AA04 AA10 AC03  
 AH01 AH02